Ueber die

Einwirkung von Schwefelsäure

auf Jodmesitylen.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Reinhold Eckel

aus Schnarsleben bei Magdeburg.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1893.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Berichtigungen.

S. 5 4te Reihe v. u. lies $2H_2O$ statt $2H_26$.
„ 6 2te „ „ „ „ Kürzel statt Kürtzel.
„ 10 15te „ „ o. „ angenehmen statt angenehmem.
„ 15 1te „ „ „ „ bewiess statt bewies.
„ 15 fehlt unten [1]) Jacobsen, Ann. 184. 195 Ann. 146,95.
„ 19 16te Reihe v. o. lies 0,0931 g Pb statt 0,9931.
„ 21 3te „ „ u. „ Fittig und Hoogewerff.
„ 23 1te „ „ „ „ Thonplatten statt Tonplatten.
„ 26 9te „ „ „ „ noch 24 Stdn. statt nach 24.
„ 27 13te „ „ „ „ $2C_6H_2(CH_3)_3SO_3H$ statt $2C_6H_2(CH_3)_3SO_2H$.
„ 29 10te „ „ o. „ von Chlor statt Aether.

Schon im Jahre 1838 wird von einem englischen Chemiker Kane[1]) einer Jodverbindung des Mesitylens „Pteleyljodid“ gleich Trijodmesitylen Erwähnung gethan. Nach seinen Angaben bildet sich das Trijodmesitylen bei der Destillation von Jod, Phosphor und Mesitalkohol. „In der Retorte bleibt eine Flüssigkeit zurück, die beim Abkühlen die fasrigen Krystalle der mesitylunterphosphorigen Säure absetzt, mit welchen kleine goldglänzende Schüppchen gemengt sind, die beim Auflösen der Säure in Wasser und Filtriren auf dem Filter zurückbleiben. Beim Trocknen verlieren sie ihr glänzendes Aussehen und bilden ein goldgelbes Pulver, das unlöslich in Wasser, löslich in Aether, sich aus letzterem in glänzenden Flittern absetzt. Es ist flüchtig bei einer der Rothglühhitze nahen Temperatur. Leitet man den Dampf durch eine vorher rothglühend gemachte Röhre, so wird dort Kohle abgesetzt und viel Jod frei.“ Kane weist selbst auf die grosse Analogie seines Jodproduktes mit Jodoform hin, dem es in Ansehen, Farbe und Verhalten gegen Alkohol, Wasser und Aether äusserst ähnlich; ein Unterschied bestehe nur in seiner Beständigkeit in der Wärme, wogegen Jodoform schon bei ziemlich niedriger Temperatur zersetzt werde. Kane äussert seine Meinung dahin, dass Mesitylen bei seinen Versuchen dieselbe Stelle einnehme, wie das ölbildende Gas in der Reihe des Weinalkohols. Ob ihm in der That Trijodmesitylen vorgelegen, oder ob ihm eine Verwechslung mit Jodoform

[1]) Kane, Journ. pr. Chem. 15. S. 129.

untergelaufen, muss dahin gestellt bleiben, ein Schmelzpunkt seines Produkts ist bei ihm nicht angegeben.

Hofmann[1]) sagt in einer Abhandlung über die Zusammensetzung des „Mesitilols“ vom Jahre 1849, dass Kane einen flüssigen Kohlenwasserstoff erhielt, den er unter dem Namen Mesitilen (Mesitilol) beschreibe, und den er in seiner neuen Reihe als den Repräsentanten des ölbildenden Gases der Alkoholfamilie betrachte; auch sei es Kane gelungen, denselben für sich und in Verbindung mit Schwefelsäure und Phosphorsäure, wie auch das demselben entsprechende Chlorid und Jodid (?) darzustellen. Bei Feststellung der Formel des Mesitilol und in dem Studium des von Maule[2] entdeckten Nitromesidins erweisen sich die Annahmen Kane's über die Rolle des Mesitylens, sowie seine Stellung in der Reihe als irrig, es entspricht viel eher den flüssigen, bei höherer Temperatur siedenden Kohlenwasserstoffen. Rudolf Fittig[3]) veröffentlichte 1866 eine Reihe von Versuchen, in denen er zweifellos die Zugehörigkeit des Mesitylens zur aromatischen Reihe bewies. Er betont, dass ein Mangel an klarer Einsicht in dem Verhältnisse des Mesitylens zu andern Körpergruppen wohl Grund gewesen sei, weshalb es von früheren Chemikern nicht zu den aromatischen Verbindungen gerechnet werde, und giebt der Hoffnung Ausdruck, seine Abhandlung möge bewirken, dass jener „so interessante und durch die grosse Krystallisationsfähigkeit seiner Derivate ausgezeichnete Kohlenwasserstoff“ mit gleichem Rechte, wie das Toluol und Xylol zur aromatischen Reihe gerechnet werde. Nachdem heutzutage jeglicher Zweifel an Fittigs Ansicht geschwunden, ist es von grossem Interesse, die hervorragende Krystallisationsfähigkeit der Mesitylenverbindungen näher ins Auge zu fassen. Besonders die Halogensubstitutionsprodukte sind

---

[1]) Hofmann, Ann. 71. S. 122.
[2]) Maule, Ann. 71. S. 136.
[3]) Fittig, Ann. 141. S. 129.

in sehr charakteristischen Formen bekannt, es befriedigt, dieselben auch in bis dahin unbekannten Jodverbindungen wieder anzutreffen. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Töhl unternahm ich es, einige derselben darzustellen und ihr Verhalten zu Säuren zu studiren. Es erwies sich nämlich in der Folge, dass Jodmesitylen sich gegen Schwefelsäure etwas anders verhielt, als z. B. Jodbenzol, o- und p-Jodtoluol, o- und p-Jodphenol.

Neumann[1]) zeigte in seiner Arbeit „Schwefelsäure als Jodüberträger", dass Jodbenzol, o- und p-Jodtoluol, o- und p-Jodphenol mit Schwefelsäure in zweierlei Weise reagiren, nämlich:

a) $C_mH_nJ + H_2SO_4 = C_mH_{n-1}J.\ SO_3H + H_2O$;

b) $2\ C_mH_nJ + H_2SO_4 = C_mH_{n-1}J_2 + H_2O + C_mH_nSO_3H$;

bei den beiden Jodtoluolen kommt noch ein dritter Prozess hinzu:

c) $3\ C_mH_nJ + 2H_2SO_4 = C_mH_{n-2}J_3 + 2C_mH_nSO_3H + H_2O$.

Die Gegenwart der Methyl- und der Hydroxylgruppen ist von Einfluss auf den quantitativen Verlauf der Reaktion, insofern die Sulfurirung (a) erheblich beeinträchtigt (bei den Jodphenolen fast ganz verhindert) und die Jodübertragung (b. resp. c.) sehr befördert wird.

Der Hauptmenge nach entstand also durch H_2SO_4 auf Jodbenzol die jodirte Benzolsulfosäure, Dijodbenzol konnte erst durch längere Einwirkung bei 170^0—180^0 erhalten werden.

Die Jodtoluole ergaben dagegen bei Wasserbadtemperatur Dijodtoluol und Toluolsulfosäure, die jodirte Säure wurde, wie Maberg und Palmer[2]) schon gezeigt hatten, aus o-Jodtoluol und frisch bereitetem SO_3 in der Kälte erhalten. Rauchende Schwefelsäure führte in Trijodtoluol und Toluolsulfosäure über, entsprechend der Formel:

$$3\ C_6H_4JCH_3 + 2H_2SO_4 = C_6H_2J_3CH_3 + 2H_26 + C_6H_4CH_3SO_3H.$$

---

[1]) Neumann, Ann. 241. S. 33—89.

[2]) Ber. 17 Refer. S. 487.

Jodpseudocumol zerfiel nach Kürzel[1]) durch Schwefelsäure in Dijodpseudocumol, Pseudocumolsulfosäure und Jodpseudocumolsulfosäure, damit übereinstimmend nach H. Hammerich[2]) Jod-m-Xylol in Dyjodxylol, Jodxylolsulfosäure und Xylolsulfosäure.

Wir werden nun in Folgendem sehen, inwiefern das Verhalten der Schwefelsäure gegen Jodmesitylen ein gleiches, wie bei vorgenannten Körpern ist, resp. in welchen Punkten sich Abweichungen darbieten werden.

---

[1]) Kürtzel, Ber. 22, S. 1586.
[2]) Hammerich, Ber. 23, S. 1634.

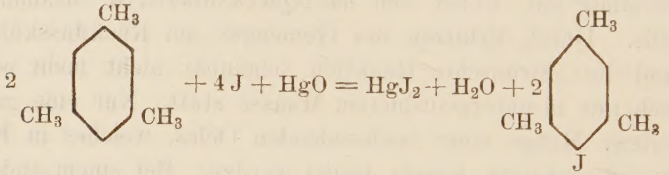
Experimenteller Theil.

Die Substitution von Jod verläuft bei Mesitylen in Gegenwart von Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Uebergiessen eines Gemisches von Jod und Quecksilberoxyd mit Mesitylen tritt sofort starke Erwärmung ein, wobei sich das Quecksilberoxyd zusammenballt. Durch Erhitzen des Gemenges am Rückflusskühler fand die gewünschte Reaktion scheinbar nicht mehr oder doch nur in untergeordnetem Maasse statt. Nur eine ganz geringe Menge eines hochsiedenden Oeles, welches in Eiswasser erstarrte, konnte isolirt werden. Bei einem andern Versuche wurde nachträglich ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd zugesetzt, doch mit ebensowenig günstigem Erfolge.

Zur Darstellung von Jodmesitylen wurde nun folgender Weg eingeschlagen:

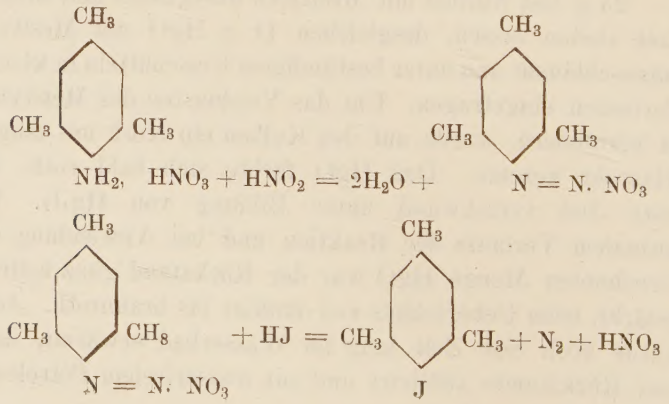
25 g Jod wurden mit Mesitylen übergossen und längere Zeit stehen lassen, desgleichen 11 g HgO mit Mesitylen aufgeschlämmt und unter beständigem Umschütteln in kleinen Portionen eingetragen. Um das Verdunsten des Mesitylens zu verhindern, wurde auf den Kolben ein Kork mit langem Glasrohr gesetzt. Das HgO färbte sich bald roth, das feste Jod verschwand unter Bildung von HgJ_2. Bei normalem Verlaufe der Reaktion und bei Anwendung der berechneten Menge HgO war der Rückstand ganz hellroth gefärbt, beim Ueberschuss viel dunkler bis braunroth. Jetzt wurde noch eine Zeit lang im Wasserbad erwärmt, dann vom Rückstande abfiltrirt und mit wasserfreiem Petroleumäther nachgewaschen.

Das Filtrat wurde im Scheidetrichter mit Natronlauge zur Entfernung des freien Jodes versetzt, gut gewaschen und über geglühtem Chlorcalcium getrocknet. Nach 24 Stunden wurde der Petroläther abdestillirt und mit dem Condensator fraktionirt. Die einzelnen Fraktionen wurden gesondert aufgefangen, 100^0—150^0, 150^0—170^0, 170^0—195^0, darauf stieg das Thermometer sehr schnell, und bei 245^0—250^0 ging eine erhebliche Menge eines alsbald erstarrenden Oeles über. Zur Verhinderung der Zersetzung war festes Aetzkali in den Destillirkolben gebracht. Der chemische Vorgang bei der Reaktion findet durch folgende Formel Erklärung:



Da die Ausbeute bei dieser Darstellungsmethode verhältnissmässig gering, höchstens 5% war, wurde ein zweiter Weg, Jodmesitylen zu erhalten, eingeschlagen.

Mesidin, chemisch rein aus den Höchst'er Farbwerken bezogen, wurde als Ausgangsmaterial verwendet.



30 g Mesidin wurden in ca. 1 l Wasser gebracht und mit 55 g konzentrirter Salzsäure gelöst. Die Erwärmung wird durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser, sowie Eintragen von Eisstückchen aufgehoben. Darauf wird die Lösung des salzsauren Mesidins diazotirt: 17 g $NaNO_2$, in wenig Wasser gelöst, werden in der Kälte unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen eingetragen. Der Geruch nach salpetriger Säure darf nicht auftreten. Nachdem alles $NaNO_2$ eingetragen, wird die zweifach berechnete Menge Jodkalium in kalt gesättigter Lösung vorsichtig hinzugesetzt. Es scheidet sich ein gelbbrauner Körper, die entsprechende Diazoverbindung, aus, zu dessen Zersetzung der Kolben mit Rückflusskühler versehen und im grössern Wasserbade vorsichtig angewärmt wird.

Nachdem die Stickstoffentwicklung etwas nachgelassen, wird nochmals zum Kochen erhitzt; es scheidet sich ein dunkles Oel ab, Jodmesitylen mit Mesitol vermischt. Zur Entfernung des letzteren, sowie des freien Jods, wird die ganze Lösung mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden damit in Berührung gelassen. Das etwa gebildete Mesitol ist als Natriumverbindung in die wässerige Lösung gegangen, das Oel wird im Scheidetrichter von diesem getrennt und mit Wasserdämpfen destillirt, das Jodmesitylen geht alsbald theils als Oel in die Vorlage über, theils scheidet es sich in schönen Nadeln im Kühlrohr aus. Um jegliche Verluste zu vermeiden und ganz reines Jodmesitylen zu erhalten, nimmt man das Rohprodukt mit Aether auf, trocknet die aetherische Lösung über geglühtem Chlorcalcium 24 Stunden und fraktionirt über völlig wasserfreiem Aetzkali, nachdem der Aether wieder abdestillirt ist.

Die Fraktion von 235^0—255^0 liefert Jodmesitylen in derben Säulen, die ohne weiteres Umkrystallisiren zu den nachstehenden Versuchen verwendet werden können. Die Fraktion von 220^0—230^0 scheidet häufig lange seidenglänzende

Nadeln von Mesitol ab; die Lösung war dann zuvor nicht genügend mit Na OH behandelt. Zur Abscheidung des gesammten Mesitols wird die vordem abgehobene alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert, es wird ein dunkles Oel abgeschieden, das mit Wasserdämpfen überdestillirt. Aus Aether umkrystallisirt, entstehen schon erwähnte Nadeln vom Schmelzpunkt 68°—69°, Mesitol $C_6H_2(CH_3)_3OH$, näher charakterisirt durch seine Unlöslichkeit in Ammoniak[1]).

Monojodmesitylen.

$C_6H_2J(CH_3)_3$.

Das Jodmesitylen schmilzt bei 30,5° und siedet bei 248°—250°, es ist leicht löslich in Petroläther, Alkohol, Aether, Chloroform und krystallisirt daraus in schönen langen, stark lichtbrechenden Nadeln von weisser Farbe und schwach aromatischem, angenehmem Geruch. Besonders schöne Nadeln erhält man aus Eisessig, fast fingerlang, bei Berührung mit der Hand schon schmelzend. —

Jodbestimmung:

0,1436 g $C_9H_{11}J$ ergaben nach Verbrennen im Rohr mit CaO, Lösen des Jodcalciums mit Essigsäure, Abfiltriren der Kohle und Versetzen mit Silbernitrat 0,1376 g AgJ., entsprechend 0,0744 g Jod, d. h.

51,81% J. gefunden,
51,63% Theorie.

Wie wir sehen, ist das Jodmesitylen nicht nach Analogie der Darstellungsweisen der Chlor- und Brommesitylene zu erhalten. Einheitliche Chlorsubstitutionsprodukte[2]) waren mit Ausnahme des Trichlomesitylens nie für sich allein direkt zu gewinnen, vielmehr ist die Affinität des Chlors zum Mesitylen so gross, dass man selbst beim Einleiten geringer Mengen von Chlor neben Monochlormesitylen ansehnliche

[1]) cf. Beilstein II. S. 495.
[2]) Fittig und Hoogewerff, Ann. 159. 323.

Quantitäten von Di- und Trichlormesitylen erhält, die durch fraktionirte Destillation resp. Krystallisation getrennt werden müssen. Beim direkten Bromiren des Mesitylens[1]) war auch bei der grössten Vorsicht nicht zu vermeiden, dass sich neben Monobrommesitylen eine kleine Menge der höheren Substitutionsprodukte bildet.

Bei der oben angegebenen zweiten Darstellungsweise des Jodmesitylen wurde auf eine Arbeit von Koch[2]) über Jod-m-Xylol zurückgegriffen. Wie gezeigt, entstand thatsächlich Jodmesitylen in genügender Ausbeute, dasselbe wurde nach Analogie der Arbeiten von Neumann[3]), Kürzel[4]) und Hammerich[5]) mit Schwefelsäure behandelt.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Monojodmesitylen.

30 g Jodmesitylen wurden mit der 5—6fachen Menge konzentrirter Schwefelsäure in einer Stöpselflasche bei Zimmertemperatur zusammengebracht und häufig umgeschüttelt. Schon nach kurzer Zeit (1 Stunde) färbte sich die Mischung dunkel, und es erfolgte die Abscheidung eines krystallinischen Pulvers. Nach 12 Stunden wurde das Gemenge in Eiswasser eingetragen, vom Rückstande abfiltrirt und zur Entfernung des freien Jods mit thioschwefelsaurem Natrium gewaschen. Nach dem Trocknen wurde aus Alkohol umkrystallisirt, es ergab sich

Dijodmesitylen

$C_6H(CH_3)_3J_2$.

Das Dijodmesitylen ist leicht löslich in heissem Alkohol,

---

[1]) Fittig und Storer, Ann. 147, 6.
[2]) Inaug.-Diss. Koch, Rostock 1888.
[3]) Neumann, Ber. XX. 501.
[4]) Kürzel, Ber. XXII. 1586.
[5]) Hammerich, Ber. XXIII. 1635.

Aether, Petroläther. Aus siedendem Alkohol krystallisirt es in zolllangen, sehr spröden Nadeln vom Schmelzpunkte 82^0-83^0.

Jodbestimmung.

0,1120 g Substanz ergaben 0,0761 g J
67,95% J gefunden,
68,28% J Theorie.

Mesitylensulfonsäure.

Das Filtrat vom Dijodmesitylen wurde zur Entfernung des freien Jods mit Chloroform geschüttelt, dann in grosser Porzellanschale mit Bariumcarbonat bis zur Neutralisation versetzt. Es wird so lange mit Wasser gekocht, bis nur noch eine schwache Reaktion durch Schwefelsäure auf Barium auftritt. Vom überschüssigen kohlensauren Baryum wurde abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt. Es schieden sich auch Krystalle aus, die einen geringen Jodgehalt zeigten.

Die Analysen lieferten indessen kein günstiges Resultat, es konnte vielmehr trotz eingehender Versuche kein Bariumsalz einer jodirten Mesitylensulfonsäure isolirt werden, sondern es war nur Mesitylensulfonsäure, verunreinigt mit Spuren jodirter Säure entstanden. Zum Beweise wurde die Säure in das Sulfamid übergeführt. Zu diesem Zwecke fällte ich das Bariumsalz mit der berechneten Menge Natriumsulfat, filtrirte vom $BaSO_4$ ab und dampfte in kleiner Porzellanschale zur Trockne ein. Jetzt wurde mit ungefähr der gleichen Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben, einen Tag stehen lassen und das nunmehr flüssig gewordene Sulfochlorid in konzentrirteste Ammoniakflüssigkeit eingetragen. Das Sulfamid wird abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt; es entstehen Krystalle vom Schmelzpunkte 142^0.

Mesitylensulfamid[1])

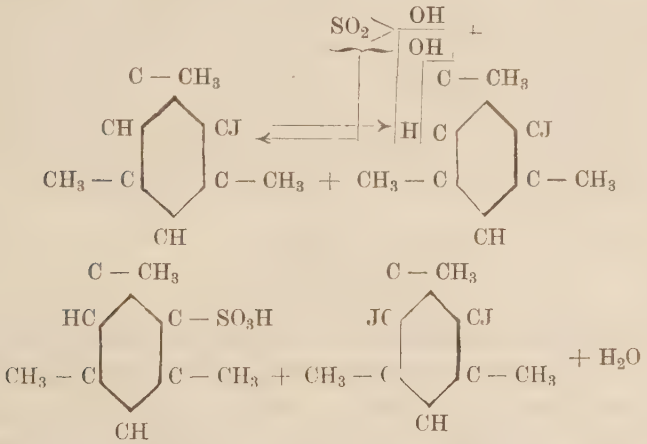
$C_9H_{11} . SO_2 . NH_2$.

Stickstoffbestimmung.

0,1949 g Substanz ergaben 12 ccm N bei 21° C und 762 mm Druck, entsprechend 7,03% N gefunden,
7,04% N berechnet.

Bei weiteren Versuchen, Schwefelsäure auf Jodmesitylen einwirken zu lassen, die sich in Bezug auf die Höhe der Temperatur, sowie auf die Dauer der Einwirkung unterschieden, entstanden stets die schon beschriebenen Produkte.

Der chemische Vorgang wäre somit wohl durch folgende Formel zu erklären:



Dass Dijodmesitylen nicht weiter von gewöhnlicher Schwefelsäure verändert wird, bewies ein diesbezüglicher Versuch, indem Dijodmesitylen (5 g) mit 30 g Schwefelsäure übergossen und das Gemisch unter häufigem Schütteln ca. 1 Monat lang sich selbst überlassen wurde. Nach dieser Zeit konnte die Hauptmenge des Dijodmesitylens wieder abfiltrirt werden. Im Filtrat, das auf die bekannte Weise mit $BaCO_3$ behandelt wurde, konnten Spuren von Mesitylensulfonsäure nachgewiesen werden. —

[1]) Jacobsen, Ann. 184. 185.

Die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Monojodmesitylen.

Da es von Interesse war, die Jodmesitylensulfonsäure zu erhalten, so wurde versucht, dieselbe mittelst rauchender Schwefelsäure zu bekommen.

10 g Jodmesitylen wurden mit 50 g rauchender Schwefelsäure zusammengebracht. Alsbald trat ein Dunkelwerden des Gemisches, verbunden mit der Entwickelung schwefliger Säure auf, dabei setzte sich ein schweres weisses Pulver am Boden der Flasche ab; sobald das Volumen des Niederschlages nicht mehr sichtlich zunahm, nach ca. 48 Stunden, wurde das Reaktionsprodukt unter sorgfältiger Kühlung in Eiswasser eingetragen. Der Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und nach dem Trocknen mit heissem Benzol behandelt; beim Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich gelblichweisse, derbe Prismen ab, deren Schmelzpunkt bei 208° lag. Dieselben ergaben sich als das

Trijodmesitylen.

$C_6(CH_3)_3J_3$.

Das Trijodmesitylen ist in kaltem Alkohol und Aether nahezu unlöslich, spurenweis löslich in heissem Alkohol. Dagegen löst es sich leichter in siedendem Benzol und Toluol, woraus es in charakteristischen Prismen krystallisirt.

Jodbestimmung.

0,1708 g Substanz ergaben 0,2412 g AgJ = 0,1305 J.

Gefunden: 76,40% J,

$C_9H_9J_3$ fordert: 76,50% J.

Mesitylensulfonsaures Baryum.

$[C_6H_2(CH_3)_3SO_3]_2Ba + 9H_2O$.

Das Filtrat vom Trijodmesitylen, welches das Gemenge der Sulfonsäuren enthält, wird, wie früher beschrieben, mit

Baryumcarbonat behandelt. Das Resultat bewies, dass auch bei diesem Versuche Mesitylensulfonsäure und höchstens Spuren einer jodirten Säure entstanden waren. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser konnte das Mesitylensulfonsaure Baryum[1]) rein erhalten werden. Dasselbe krystallisirt in schönen weissen Tafeln und ist durch seinen hohen Krystallwassergehalt ausgezeichnet.

Ein analoger Versuch, mit Dijodmesitylen und rauchender Schwefelsäure angestellt, ergab dieselben Resultate. Es entstand auch hier Trijodmesitylen und Mesitylensulfonsäure.

Fassen wir noch einmal kurz die gewonnenen Resultate ins Auge, so zeigt sich hier die differenzirende Wirkung der Schwefelsäure in der Weise, dass aus einem Molekül des Jodmesitylen ein Atom Jod gegen Wasserstoff aus einem zweiten Molekül derselben Verbindung ausgetauscht wird. Es ist dabei zu bemerken, dass die Temperatur keinen wesentlichen Einfluss auf die Reaktion ausübt. Nimmt man darauf Rücksicht, dass bei allzuhoher Temperatur die Substanz verkohlt, so ist nur eine schnellere Einwirkung zu konstatiren. Stets ergiebt die gewöhnliche Schwefelsäure nur Dijodmesitylen und Mesitylensulfonsäure, die rauchende dagegen bei einiger Dauer der Einwirkung Trijodmesitylen und dieselbe schon genannte Säure. —

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Jodmesitylen.

Die Umlagerung der Moleküle vollzieht sich bei dieser Reaktion etwas anders, als bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Jodmesitylen. War bei genannter das Auftreten der jodirten Mesitylensulfonsäure nur ein sehr minimales in Bezug auf die Ausbeute, war Jodmesitylensulfonsäure gewissermafsen nur als geringe Verunreinigung der Mesi-

tylensulfonsäure zu bemerken, so weicht der Verlauf der zu besprechenden Reaktion wesentlich ab, insofern man eine Ausbeute, wenn auch geringe, der jodirten Säure erhält.

Der Versuch wurde in der Weise vorgenommen, dass SO_3 aus einer kleinen Retorte in eine Vorlage destillirt wurde. Die Dämpfe traten hier mit gekühltem Jodmesitylen in Berührung; ein Chlorcalciumrohr verhinderte den Zutritt von Feuchtigkeit. Bei längerem Hineindestilliren von SO_3 war ein allmähliches Dunkelwerden des Kolbeninhaltes zu konstatiren, es fand Jodabscheidung statt. Nach ungefähr einer Stunde wurde das Einleiten unterbrochen und der Inhalt der Vorlage mittelst Eiswassers in ein Becherglas gebracht. Von einem festen Körper wurde abfiltrirt, nach gutem Auswaschen, Behandeln mit Natriumthiosulfat, nochmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt: Es entstanden lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 82°; eine Jodbestimmung ergab 68,4% Jod, ein Beweis dafür, dass Dijodmesitylen vorlag.

Das Filtrat vom Dijodmesitylen wurde, wie früher beschrieben, mit reinstem, kohlensaurem Baryt neutralisirt und durch weiteres Eindampfen konzentrirt. Sehr bald schieden sich wohlausgebildete, blättrige Krystalle aus, die bei Prüfung auf Jod ein positives Resultat ergaben. In der That lag, wie die Analyse erwies, Jodmesitylensulfonsaures Baryum vor. Das

Jodmesitylensulfonsaure Baryum

$[C_6H(CH_3)_3JSO_3]_2Ba + 1H_2O$

ist in Wasser schwerer löslich, als Mesitylensulfonsaures Baryum, jedoch nicht in dem Maasse, wie dasjenige der bromirten[1]) Säure. In Alkohol, Aether, Benzol ist es fast ganz unlöslich. Bei einer Temperatur von nahe über 130° beginnt das Salz sich zu zersetzen und zu verkohlen, nach

[1]) Heinr. Rose, Ann. 164. 56.

achttägigem Liegen im Exsikkator über Schwefelsäure hat es sein Krystallwasser, 1 Molekül, verloren.

Wasserbestimmung
des lufttrocknen Salzes.

0,8784 g Substanz verloren 0,0194 g H_2O.

	Berechnet für:	Gefunden:
$[C_6H(CH_3)_2JSO_3]_2Ba + H_2O$.		
H_2O	2,24%	2,20%.

Jodbestimmung.

0,1441 g Substanz ergaben 0,0457 g J.

	Berechnet:	Gefunden:
J.	31,55%	31,71%.

Bariumbestimmung.

0,5196 g Substanz ergaben 0,0885 g Ba.

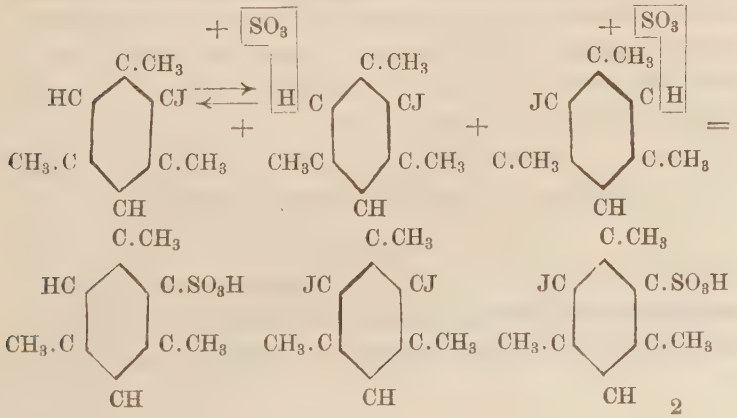
	Berechnet:	Gefunden:
Bà	17,018%	17,03%.

Schwefelbestimmung.

0,5505 g Substanz ergaben 0,0437 g S.

	Berechnet:	Gefunden:
S	7,95%	7,94%.

Wurde ein Ueberschuss von Schwefelsäureanhydrid angewendet, so trat theilweise Verkohlung des Jodmesitylen ein, die Einwirkungsprodukte blieben indessen dieselben, wie bei der vorigen Reaktion. Den Verlauf der Reaktion können wir uns durch folgende Formel klarlegen:



Jodmesitylensulfamid.

Wegen Mangels an Material einerseits und voraussichtlich geringer Beständigkeit der event. in Freiheit gesetzten Säure andererseits wurde von dieser Reaktion Abstand genommen und zur Darstellung des Sulfamids übergegangen.

Ungefähr 1 g Ba-salz wurde durch die berechnete Menge Natriumsulfat in das Na-salz übergeführt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Durch Zusammenreiben mit etwas überschüssigem Phosphorpentachlorid wird das Sulfochlorid hergestellt und nach Beendigung der nicht sehr lebhaften Reaktion das rohe Produkt in Ammoniak duplex eingetragen. Die Gelbfärbung ist ein Beweis für die Entstehung des Sulfamids. Das Gemisch verbleibt noch 24 Stunden in der Stöpselflasche, wird dann filtrirt und aus verdünntem Alkohol krystallisirt; es entstehen kleine undeutliche Nadeln vom Schmelzpunkte 156°.

Jodbestimmung.

0,2115 g Substanz ergaben 0,0834 g J.

	Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H(CH_3)_3J \cdot SO_2NH_2$.		
J	39,08%	39,43%.

Von einer Stickstoffbestimmung musste Abstand genommen werden, da der minimale Vorrath von Substanz für den geringen Gehalt von 4,31% Stickstoff wenig Aussicht auf Genauigkeit bot. Qualitativ wurde Stickstoff sowohl als Schwefel nachgewiesen.

Jodmesitylensulfonsaures Blei.

$[C_6H(CH_3)_3JSO_3]_2Pb$.

Eine Lösung von jodmesitylensulfonsaurem Barium wurde mit wenig überschüssigem Bleiacetat versetzt, filtrirt und auf dem Wasserbade eingeengt. Bei genügender Kon-

zentration schieden sich sehr schöne weisse, mikroskopische Nädelchen aus; dieselben wurden auf einem kleinen Filter gesammelt und durch vorsichtiges Waschen mit Wasser vom etwa anhaftenden essigsauren Barium befreit.

Das jodmesitylensulfonsaure Blei ist in Petroläther, Aether und Benzol unlöslich, in siedendem Alkohol sehr schwer löslich, krystallisirt daraus in breiten weissen Blättchen. Der Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

Jodbestimmung.

0,2448 g Substanz ergaben 0,0719 g J.

Berechnet:	Gefunden:
J 29,66%	29,37%.

Bleibestimmung.

0,3886 g Substanz wurden im Tiegel verkohlt und vorsichtig mit Schwefelsäure abgeraucht; es blieben 0,1366 g $PbSO_4$, entsprechend 0,9931 g Pb.

Berechnet:	Gefunden:
Pb 24,07%	23,96%.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Dijodmesitylen war Jodabscheidung und theilweises Verkohlen der Substanz zu konstatiren. Der Versuch wurde wie der vorhergehende ausgeführt. Der feste Rückstand wurde zunächst mit heissem Alkohol ausgezogen und aus dieser Lösung das Dijodmesitylen erhalten, der ungelöste Theil aus Benzol krystallisirt ergab Trijodmesitylen; in der entstandenen Säure war auch Jod vorhanden, doch konnte kein analysenreines Produkt isolirt werden.

Das Trijodmesitylen, das in einem neuen Versuche mit SO_3 behandelt wurd, erwies sich als ziemlich widerstandsfähig, bei grossem Ueberschuss von SO_3 trat Verkohlung und Jodabscheidung ein.

Die Versuche mit Schwefelsäure und Jodmesitylen beweisen, dass die Bildung der Jodmesitylensulfonsäure nicht in der Weise vor sich geht, als dies bei der bro-

mirten Säure der Fall ist. Hier entstanden schon durch schwach rauchende Schwefelsäure ziemliche Mengen von Brommesitylensulfonsäure. Der diesbezügliche Versuch wurde nach H. Rose[1]) so ausgeführt, dass 17 g Monobrommesitylen (erhalten durch direktes Bromiren des Mesitylens unter Jodzusatz) mit der fünffachen Menge schwach rauchender Schwefelsäure in einer Schüttelflasche zusammengebracht wurden. Schon nach einer Stunde schieden sich Krystalle aus, die sich in Wasser zum grössten Theil lösten. Wurde die saure Lösung nicht gehörig gekühlt, so schied sich ein dunkles Oel, Dibrommesitylen mit Sulfonsäure gemischt, aus; dasselbe erstarrte mit Eis. Wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, so entstand eine opalisirende Flüssigkeit. (Lösung der Sulfonsäure mit darin suspendirtem Dibrommesitylen).

Vom Rückstande wurde abfiltrirt und das Filtrat mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Beim Eindampfen schied sich das Bariumsalz in reichlicher Menge ab. —

Brommesitylensulfonsaures Barium.

$[C_6H(CH_3)_3\,BrSO_3]_2Ba + H_2O$.

Leicht löslich in heissem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten in schönen breiten Nadeln ausscheidet.

Brombestimmung:

0,2184 g Substanz ergaben 0,0498 g Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br. 22,50%	22,80%.

Im Filtrat vom brommesitylensulfonsauren Barium war mesitylensulfonsaures Barium enthalten, das sich bei genügender Konzentration der Lösung in den charakteristischen Blättchen absetzt.

---

[1]) Heinrich Rose, Ann. 164. 63.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Jodmesitylen.

Mehrfache Versuche der Oxydation des Jodmesitylens führten zu keinem befriedigenden Resultate: 5 g Jodmesitylen wurden mit 100 g verdünnter Salpetersäure (1: 5 Wasser) im geräumigen Kolben am Rückflusskühler gekocht. Nach zwei Tagen schieden sich ziemliche Mengen Jod im Kühlrohr aus. Nach dem Erkalten fanden sich in der Lösung feine, blendend weisse Krystalle über einem dunklen Rückstand (unverändertes Jodmesitylen) suspendirt; dieselben wurden abfiltrirt, doch gelang es nicht, gut krystallisirende Körper daraus zu isoliren. In Alkohol sehr leicht löslich, wurden beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels nur ganz unregelmässige, niemals konstant schmelzende Körper erhalten. Nach Entfernung der Nitrosäuren durch Zinn und Salzsäure, die qualitative Analyse hatte das Vorhandensein von Stickstoff bestätigt, konnte trotz eingehender Versuche keine Trennung der jedenfalls vorliegenden jodirten Säuren von den Mesitylensäuren bewerkstelligt werden.

Ein anderer Versuch, ausgeführt mit verdünnter Salpetersäure 1 : 2 zeigte nur insofern eine Abweichung vom vorigen, als schon nach vierstündigem Kochen die Entwickelung rother Dämpfe und starke Jodabscheidung statt hatte.

Kaliumpermanganat erwies sich nicht zur Oxydation geeignet, eine Probe Jodmesitylen in Eisessig gelöst, verkohlte auf Zusatz des Oxydationsmittels schon bei geringer Temperaturerhöhung.

Nitroprodukte des Jodmesitylens.

Abweichend von den Versuchen von Fittig und Hagenwerff[1]) über Nitrirung des Chlormesitylens, sowie denjenigen

[1]) Fittig und Hagenwerff, Ann. 150. 324.

von Fittig und Storer[1]) und Süssenguth[2]) über Nitrobrommesitylen, sind die entsprechenden Jodderivate nur schwierig rein herzustellen. Die Nitrirung wurde zunächst in der Kälte auf verschiedenen Wegen versucht. Unter wechselnder Dauer der Einwirkung wurde Jodmesitylen mit konzentrirter Salpetersäure, mit rauchender Salpetersäure, mit einem Gemisch beider, sowie mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure zu ungefähr gleichen Theilen behandelt. Bei allen Reaktionen, mit Ausnahme der zuerst angeführten, war stets deutliche Jodabscheidung zu konstatiren. Die Reaktionsprodukte waren gröfstentheils dieselben, schön krystallisirende Körper, deren Schmelzpunkt jedoch trotz mehrfachen Umkrystallisirens nicht konstant zu erhalten war. Dabei lieferte gewöhnliche Salpetersäure die niedriger schmelzenden Körper etwa von 60^0-160^0, rauchende Salpetersäure dagegen regelmäfsig höher schmelzende, bis zu 220^0. In weiterem Verfolg der gemachten Beobachtungen erwies es sich indessen als zweckmäfsig, die Nitrirung mit einem Gemisch von 1 Theil rauchender und 2 Theilen gewöhnlicher Salpetersäure vorzunehmen.

15 g Jodmesitylen wurden allmählich unter kräftigem Schütteln in das kalt gehaltene Gemisch der Säure eingetragen. Zunächst schied sich ein helles Oel ab, das indessen bei gleichzeitigem Dunklerwerden der ganzen Masse (Jodausscheidung) bald krystallinisch erstarrte. Nach 24 Stunden wurde das gesammte Gemisch in kaltes Wasser eingetragen, wobei sich weisse Flocken absetzten. Der Rückstand wurde nun mit der Saugpumpe abgesaugt, das frei gewordene Jod mit thioschwefelsaurem Natrium entfernt und mit Wasserdämpfen destillirt. Aus den zuerst übergehenden Antheilen konnte mittelst fraktionirter

[1]) Fittig und Storer, Ann. 147. 7.
[2]) Süssenguth, Ann. 215. 249.

Krystallisation ein ziemlich konstant schmelzender Körper isolirt werden.

Mononitrojodmesitylen.

Der vorliegende Körper schmolz bei 73°—74°, war in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol löslich und krystallisirte aus Alkohol in weissen, sternförmig gruppirten Nadeln. Wiederholte Analysen ergaben stets einen um 3—4% höheren Jodgehalt und 1—1,5% Stickstoff zu wenig, als $C_6H(CH_3)_3JNO_2$ fordert. Dies Resultat berechtigt wohl zu der Annahme, dass ein Gemisch von Monojodmononitromesitylen mit wenig Mononitrodijodmesitylen vorliege.

Das reine Mononitrojodmesitylen ist vermuthlich ein niedriger schmelzender Körper (ungefähr 63°—66°?), der bei der Nitrirung des Jodmesitylens durch gewöhnliche Salpetersäure in geringer Menge entsteht und sich aus Alkohol in feinen, weissen, irisirenden Blättchen absetzt, die leider von dem übrigen Reaktionsprodukt nicht getrennt werden konnten.

Aus den Destillationsrückständen konnte trotz umfassender Untersuchungen kein einheitlicher Körper isolirt werden. Durch Ausziehen mit siedendem Alkohol entstanden allerdings gute Krystalle, doch eigneten sich dieselben wegen ihres vollständig unregelmässigen Schmelzpunktes nicht zur Analyse, wenngleich Jod und Stickstoff in ihnen nachgewiesen wurde. —

Dinitrojodmesitylen.

Behandelte man Monojodmesitylen mit rauchender Salpetersäure bei gelinder Wärme eine Stunde lang auf dem Wasserbade, so konnte man ausser Jodabscheidung die Bildung weisser Flocken beobachten. Das Reaktionsprodukt wurde wie sonst in Eiswasser eingetragen und nach dem Absaugen auf Tonplatten aus Aceton krystallisirt;

es entstanden derbe, gelblich weisse Nadeln von Dinitrojodmesitylen.

Der Körper ist fast unlöslich in Alkohol und Aether, besser in Benzol; sehr schöne Krystalle aus Aceton. Der Schmelzpunkt liegt bei $205^0 - 206^0$.

Jodbestimmung.

0,1664 g Substanz ergaben 0,062 g J.

Berechnet für: $C_6J(CH_3)_3(NO_2)_2$	Gefunden:
J 37,79%	37,26%

Stickstoffbestimmung.

0,114 g Substanz ergaben 8,5 ccm N bei 19^0 C und 762 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 8,33%	8,52%.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Dijodmesitylen.

Bessere Resultate in Bezug auf die Ausbeute, sowie Reinheit der Produkte lieferte die Nitrirung des Dijodmesitylens. Durch gewöhnliche Salpetersäure wurde in der Kälte das Dijodmesitylen nach zehnwöchentlicher Einwirkung nicht verändert. Durch rauchende Salpetersäure entstanden auch hier hochschmelzende Körper.

Ein Gemisch von rauchender und konzentrirter Salpetersäure zu gleichen Theilen bewirkte bei 24 Stunden Einwirkung einfache Nitrirung des Dijodmesitylens, es entstand also

Mononitrodijodmesitylen.

Das Mononitrodijodmesitylen ist in Benzol ausserordentlich leicht löslich, in absolutem Alkohol schwerer

und kann daraus in sehr feinen weissen Nadeln erhalten werden, deren Schmelzpunkt bei 183° liegt.

Jodbestimmung.

0,0976 g Substanz ergaben 0,0593 g J.

Berechnet für: $C_6J_2(CH_3)_3NO_2$	Gefunden:
J 60,91%	60,76%.

Stickstoffbestimmung.

0,267 g Substanz ergaben 7,5 ccm N bei 20° C und 753,5 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 3,35%	3,19%.

Rauchende Salpetersäure bewirkte bei Dijodmesitylen Elimination eines Jodatoms und Eintreten zweier Nitrogruppen, Endprodukt: Dinitrojodmesitylen. Auch durch ein Gemisch rauchender Salpetersäure mit konzentrirter Schwefelsäure gelangte man nach sechstägiger Einwirkung zu demselben Resultat.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Trijodmesitylen.

Liess man Trijodmesitylen mit gewöhnlicher Salpetersäure drei Monate lang in Berührung, so war während dieser Zeit noch keine Einwirkung zu konstatiren, das Trijodmesitylen blieb, dem Umstande gemäss, dass ein abgesättigter Kern vorliegt, vollständig unverändert. Durch rauchende Salpetersäure wurde allmählich Jod abgeschieden. Nach vier Wochen in Wasser eingetragen, vom Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und mit Alkohol ausgezogen, entstanden weisse Krystalle, die zwischen 170° und 210° schmolzen; der ungelöste Theil, aus Benzol krystallisirt, zeigte den Schmelzpunkt 202°—204°.

Es liegt die Annahme nahe, dass ein Gemisch von

Körpern entstanden war, bei denen ein resp. zwei Jodatome durch die Nitrogruppe substituirt waren.

Erwärmt man eine Probe Trijodmesitylen mit einem Gemisch rauchender Salpetersäure und gewöhnlicher Schwefelsäure eine Stunde auf dem Wasserbade, so entsteht zum grössten Theil Dinitrojodmesitylen, bei längerer Einwirkung wird auch das dritte Jodatom eliminirt und durch die Nitrogruppe ersetzt, es entsteht Trinitromesitylen[1]), kontrollirt durch den Schmelzpunkt 230°—232°.

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Jodmesitylen.

Ein analoger Versuch war von Bauch[2]) mit dem Jod-m-Xylol angestellt worden mit dem Resultate, dass sofort Jod abgespalten wurde. Es war nun von Interesse, die Einwirkung auf Jodmesitylen zu untersuchen.

Trägt man 5 g Monojodmesitylen in die ca. 5 bis 6fache Menge Schwefelsäurechlorhydrin allmählich ein und lässt das Gemisch mehrere Tage stehen, so kann man eine Einwirkung beider Körper aufeinander konstatiren. Die Flüssigkeit wird unter deutlicher Jodabscheidung nach und nach dunkler, die Krystalle verschwinden, ein schweres Pulver setzt sich zu Boden.

Das Gemisch lässt man nunmehr in eine kleine Porzellanschale laufen und trägt, nachdem es nach 24 Stunden sich selbst überlassen war, um allmählich Wasser aufzunehmen, dasselbe in der bekannten Weise in Wasser ein. Der entstandene Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und nach dem Abpressen auf Thontellern aus absolutem Alkohol umkrystallisirt; es entstanden zolllange, schwach gelbgefärbte Nadeln, deren Schmelzpunkt nach abermaligem

---

[1]) Fittig, Ann. 141. 134.

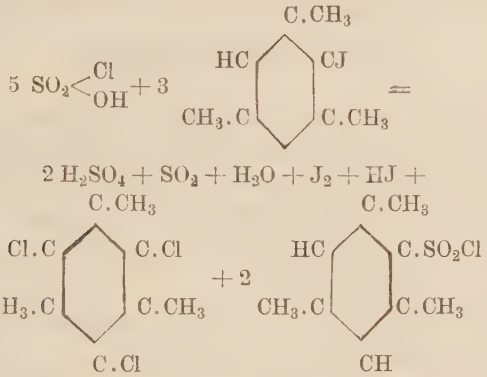
[2]) Bauch, Inaug.-Diss., Rostock 1891 S. 25.

Umkrystallisiren bei 205° gefunden wurde. Eine Chlorbestimmung ergab die für Trichlormesitylen[1]) verlangten Zahlen.

0,1137 g Substanz ergaben 0,0543 g Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6Cl_3(CH_3)_3$	
Cl 47,65%	47,75%.

Im Filtrat vom Trichlormesitylen konnte analog dem Versuche von Bauch auf die bekannte Art und Weise Mesitylensulfonsäure nachgewiesen werden. Für die Erklärung der Umsetzung könnte uns folgende Formel dienen:



Ein entsprechender Versuch mit Dijodmesitylen und Schwefelsäurechlorhydrin führte, wie der vorige, zum Trichlormesitylen; der Schmelzpunkt war bei 204°—205° gefunden; die Analyse stimmte mit der vorigen überein.

Bei beiden Reaktionen ist das Resultat von den Mengenverhältnissen, wie von der Dauer der Einwirkung abhängig.

Verschiedentlich angestellte Versuche von geringer Zeitdauer führten zwar zu gut krystallisirenden, doch nicht regelmässig schmelzenden Körpern. Analysen derselben ergaben kein befriedigendes positives Resultat, leiteten

---

[1]) Fittig und Hagewerff, Ann. 150. 123.

vielmehr den Verfasser zu der Ansicht, dass die entstandenen Körper Gemenge von Chlor- und Jodmesitylenen seien, deren Trennung trotz vieler zeitraubender Versuche nicht bewerkstelligt werden konnte.

Bei einem Versuche, den mir Herr Eberhard mittheilte, war ebenfalls Trichlormesitylen aus Jodmesitylen entstanden: Genannter Herr hatte Jodmesitylen mit Sulfurylchlorid im Beisein von Aluminiumchlorid behandelt, unter Jodabscheidung und Entwickelung von Salzsäuredämpfen entstand Trichlormesitylen.

Die Einwirkung von Chlor auf Jodmesitylen.

Nachdem die interessante Erscheinung beobachtet war, dass durch Einwirkung der beiden Chloride der Schwefelsäure Chlor an Stelle von Jod in den Mesitylenring gebracht werden konnte, lag es auf der Hand, zu untersuchen, inwiefern das freie Chlor dieselben substituirenden Wirkungen hervorbringe.

In der That gelang es, die Substitution des Chlors bei folgenden Versuchen zu bewerkstelligen:

I. Versuch: Ungefähr 2 g Dijodmesitylen wurden in der 15—20fachen Menge Petroläther gelöst und in die Lösung Chlor eingeleitet. Nach kurzer Zeit beginnt unter Salzsäuregasentwickelung die Ausscheidung eines gelben, krystallinischen Pulvers, die nach weiteren 5 Minuten beendet ist. Man lässt nun absitzen und filtrirt, der Rückstand wird aus Chloroform krystallisirt, man erhält weisse Nadeln von eigenartigem Geruch.

$$C_6H(CH_3)_3J_2 + Cl_2 = C_6Cl(CH_3)_3J_2 + HCl.$$

Chlordijodmesitylen.

Das Chlordijodmesitylen ist in Petroläther, Aether und Benzol gut löslich. Aus siedendem Alkohol, in dem es

schwerer gelöst wird, scheiden sich beim Erkalten weisse Nädelchen ab, die bei 167° schmelzen. Nachdem die qualitative Analyse das Vorhandensein von Cl sowohl als J bestätigt hatte, wurde die Halogenbestimmung vorgenommen.

0,1334 g Substanz ergaben 0,1290 g Halogensilber für $C_9H_9ClJ_2$ berechnet 0,0939 g Hal oder

Gefunden:	Berechnet:
Hal 70,39%	71,21%.

II. Versuch: In diesem Falle wurde ein Ueberschuss von Aether angewendet. Nachdem ungefähr drei Stunden lang ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet war, löste sich der entstandene Niederschlag wieder auf, die Lösung färbte sich nach und nach vom ausgeschiedenen Jod dunkel. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wird das freie Jod ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Alkohol fraktionirt krystallisirt. Zuerst wurde ein schwer löslicher Körper isolirt, der Schmelzpunkt und Eigenschaften des Trichlormesitylens zeigte. In der That lag besagter Körper vor; das Jod war also aus der ursprünglichen Verbindung eliminirt und durch Chlor ersetzt. Indessen war die Substitution keine vollständige gewesen, denn aus den einzelnen Fraktionen konnten verschiedene Körper isolirt werden. In einem Gemenge von Nadeln fanden sich rhombische, von pinakoiden Endflächen begrenzte Krystalle. Dieselben wurden mit der Pincette gesammelt und der Schmelzpunkt bestimmt.

Bei 85° blähte sich der Körper auf, färbte sich unter augenscheinlicher Zersetzung rothbraun und war erst bei 155°—160° vollständig geschmolzen. Die nähere Untersuchung erwies die Abwesenheit von Jod, wegen Mangel an Material blieb die Zusammensetzung unaufgeklärt. Aus dem Rest des Reaktionsproduktes konnten noch geringe Portionen von Chlordijodmesitylen isolirt werden.

Durch die Einwirkung von Chlor auf Monojodmesitylen wird nacheinander 1, dann 2 und schliesslich unter Vertreibung des Jod ein drittes Chloratom in den Mesitylenring eingeführt. Es ist dabei zu bemerken, dass man einen

Ueberschuss von Chlor anwenden muss. Bei einem Versuche mit der für Eintritt eines Chloratoms nothwendigen Menge Chlors resultirte ein dunkles Oel, das bei starker Abkühlung erstarrte, es war unverändertes Jodmesitylen mit dem event. entstandenen Chlorprodukt gemischt.

Monochlorjodmesitylen.

Bei Anwendung von etwas mehr Cl als die Formel

$$C_9H_{11}J + Cl_2 = C_9H_{10}J \cdot Cl + HCl$$

verlangt, konnte ein Körper isolirt werden, der aus Alkohol, in welchem Lösungsmittel er leicht löslich, sich in feinen, gelblich weissen, um Centren gruppirten Nadeln abschied, deren Schmelzpunkt bei 72° lag. Es gelang nicht, grössere Mengen eines vollständig analysenreinen Präparates darzustellen. Das gesammte vorhandene Material wurde zu zwei Analysen benutzt, die allerdings in ihren Resultaten zu wünschen übrig lassen und zu der Vermuthung Anlass geben, dass nicht reines Chlorjodmesitylen vorliege.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_6H(CH_3)_3ClJ$	I.	II.
Hal 57,93%	56,78%	56,54%.

Dichlorjodmesitylen.

Mit Berücksichtigung der Formel

$$C_6H_2(CH_3)_3J + 4Cl = C_6Cl_2(CH_3)_3J + 2HCl$$

lässt man einen Ueberschuss von Chlor auf Jodmesitylen einwirken, es entsteht Dichlorjodmesitylen, das in Alkohol viel leichter löslich als Chlordijodmesitylen, sich beim Erkalten der Lösung in langen, weissen seidenglänzenden, um Centren gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 183° abscheidet.

Halogenbestimmung.

0,1661 g Substanz ergaben 0,1604 g Halogensilber oder 0,1038 g Halogen.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_9Cl_2J$	
Hal 62,85%	64,49%.

Wir sahen im Vorhergehenden, wie das Jodmesitylen durch gewöhnliche Schwefelsäure in Dijodmesitylen und Mesitylensulfonsäure, durch rauchende Schwefelsäure in Trijodmesitylen und dieselbe Säure übergeführt wurde. Die Jodmesitylensulfonsäure konnte durch Anwendung von Schwefelsäureanhydrid erhalten werden. Gegen Salpetersäure erwies sich Jodmesitylen ziemlich beständig, indem Nitrogruppen neben Jod in den Kern eingeführt werden konnten.

Ebenso gelang die Chlorirung des Jodmesitylens; bei den nöthigen Vorsichtsmassregeln ging die Substitution des Chlors ziemlich günstig von statten. Naturgemäss erzielte man durch Verwendung von Dijodmesitylen reinere Präparate. Einem Ueberschuss von Salpetersäure in der Wärme, wie anhaltender Einwirkung eines kräftigen Chlorstromes konnte Jodmesitylen nicht unzersetzt widerstehen. Sämmtliche Jodatome wurden eliminirt einerseits unter Bildung von Trinitromesitylen, andrerseits entstand Trichlormesitylen, derselbe Körper, zu dem man auch durch die Chloride der Schwefelsäure geführt wurde.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Töhl angefertigt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis und Herrn Prof. Dr. Töhl, für das bei meiner Arbeit mir bewiesene Wohlwollen und Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.